

Nachwirkungserscheinungen bei der Polarisation eines Dielektrikums

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Walter Huber
aus Winterthur (Zürich) und Basel

1960

Marburg 1960

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Nachwirkungserscheinungen bei der Polarisation eines Dielektrikums

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Walter Huber
aus Winterthur (Zürich) und Basel

Marburg 1960

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

277/63

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren H. Z i c k e n d r a h t
und P. H u b e r

Basel, den 3. März 1953

Prof. Dr. P. H u b e r

Dekan

Herrn Walter Huber wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. März 1953 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am gleichen Tag genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit trägt den gleichen Titel und kann eingesehen oder entliehen werden :

1. im Institut für angewandte Physik der Universität
Basel ;
2. in der Universitätsbibliothek Basel ;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern .



Einleitung.

Wird ein Dielektrikum durch ein elektrisches Feld polarisiert, so benötigt die Einstellung der Polarisierung $\mathcal{P}$ nach einer Änderung der elektrischen Feldstärke $\mathcal{E}$ eine gewisse Relaxationszeit. Dies äussert sich bei einer Messung der Dielektrizitätskonstanten ϵ in einem Kondensator, an welchen eine Wechselspannung angelegt wird, darin, dass ϵ von der Frequenz der Wechselspannung abhängt. Bei einer Messung, bei der die Spannung am Kondensator spontan geändert wird, fliesst noch längere Zeit nach der Spannungsänderung ein Ladestrom. Befindet sich ein festes Dielektrikum zwischen den Platten eines ebenen Kondensators mit der Leerkapazität C_0 , so kann dieser Ladestrom $J(t)$ zur Zeit t nach einer Spannungsänderung von V_1 auf V_2 (Feldstärkeänderung im Dielektrikum von E_1 auf E_2)

$$(1) \quad J(t) = (V_2 - V_1) \cdot C_0 \cdot g(t) \quad \text{mit} \quad g(t) = \frac{1}{\epsilon_0(E_2 - E_1)} \frac{d\mathcal{P}}{dt}$$

gesetzt werden (ϵ_0 Influenzkonstante). Die Nachwirkungsfunktion $g(t)$ ist eine von den Dimensionen des Kondensators unabhängige Grösse und bei nicht zu grossen Feldstärken spannungsunabhängig.

In vielen Fällen lässt sich $g(t)$ über ein grösseres Zeitintervall durch eine Formel

$$(2) \quad g(t) = b \cdot t^n \quad (b \text{ und } n \text{ Konstanten; } n \text{ liegt in den meisten Fällen zwischen } 0,5 \text{ und } 1)$$

darstellen, und es gilt das Superpositionsprinzip, welches aussagt, dass die Ströme $J(t)$ aufeinanderfolgender Spannungsänderungen sich additiv überlagern. ¹⁾

Da $g(t)$ nur langsam mit der Zeit abfällt, wird angenommen, dass sich die Polarisierung zusammensetzt aus verschiedenen Vorgängen mit stark voneinander verschiedenen Relaxationszeiten, dass also nicht eine einheitliche Relaxationszeit τ vorliegt, sondern ein Relaxationszeitenpektrum. ²⁾

Als Polarisationsvorgänge mit grösseren Relaxationszeiten können angenommen werden: Wanderung von Elektronen und Ionen über beschränkte Strecken im Dielektrikum mit Stau-

ung der Ladungsträger an den Stellen, an welchen sich die örtliche Leitfähigkeit ändert, ³⁾ sowie Ausrichtung stark behinderter Dipole. ⁴⁾

Eine Temperaturerhöhung bewirkt in der Regel eine Verkürzung der Relaxationszeiten, da die Beweglichkeit der Ladungen zunimmt. Laufen bei der höhern Temperatur T alle Vorgänge um den gleichen Faktor χ_T schneller ab als bei der niedrigeren Temperatur T_0 , ist also $\tau(T) = \tau(T_0)/\chi_T$, dann lässt sich die bei T gemessene Nachwirkungsfunktion $g_T(t)$ durch die bei T_0 bestimmte Funktion $g_{T_0}(t)$ ausdrücken: ⁵⁾

$$(3) \quad g_T(t) = \chi_T \cdot g_{T_0}(\chi_T t) \quad .$$

Bei vielen festen Dielektriken ist (3) innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches und Zeitintervalles mit guter Annäherung erfüllt. Bei verschiedenen technischen Kondensatoren ergaben eigene Versuche zudem, dass die Temperaturabhängigkeit von $g(t)$ im Bereich von 20°C bis 90°C innerhalb der Messgenauigkeit durch ein χ_T wiedergegeben werden kann, das exponentiell mit der Temperaturdifferenz ansteigt. Ein solches Verhalten besitzen angenähert solche Mechanismen, bei denen die Relaxationszeit durch die Wahrscheinlichkeit bedingt ist, mit welcher infolge der thermischen Bewegung eine bestimmte Potentialschwelle P überschritten wird. ⁶⁾ Es ist dann

$$(4) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{P}{kT}} \quad \text{und} \quad \tau(T) = \tau(T_0) \cdot e^{-\frac{P}{k}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})} \approx \tau(T_0) \cdot e^{-\frac{P}{kT_0}(\frac{T-T_0}{T_0})}$$

(k Boltzmann'sche Konstante; T_0 , T absolute Temperaturen).

Bei den untersuchten technischen Kondensatoren nahm auch die Gleichstromleitfähigkeit um den gleichen Faktor χ_T zu, welcher sich aus der Veränderung der Nachwirkungsfunktion nach Beziehung (3) ergab. Dass bei der Temperaturerhöhung im wesentlichen nur eine Verkürzung der Relaxationszeiten und sonst keine Änderung der Vorgänge im Dielektrikum eintritt, wurde in einem der Fälle dadurch bestätigt, dass eine Stelle im zeitlichen Verlauf der Nachwirkung, bei der $g(t)$ von der angelegten Spannung abhängig wurde, ebenfalls zu

um den Faktor $1/\chi_T$ kürzeren Zeiten auftrat.

Im folgenden werden die Abweichungen von dem geschilderten und für feste Dielektriken charakteristischen Verhalten untersucht, die bei mehreren Araldit-Sorten mit verschiedenem Polymerisationsgrad ⁺⁾ auftreten beim allmählichen Übergang vom festen in den flüssigen Zustand. Dabei ist ein Unterschied zu erwarten, je nachdem die Nachwirkung auf einer Wanderung von Ionen über beschränkte Strecken oder auf einer Ausrichtung von Dipolen beruht. Im ersten Falle werden die eine Ionenwanderung behindernden Schranken mit zunehmender Temperatur wegfallen und es wird eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit des Mediums bei gleichzeitiger Abnahme der Polarisierbarkeit eintreten. Im zweiten Falle ist eine Zunahme der Leitfähigkeit auf Kosten der Polarisierbarkeit nicht zu erwarten. Eine Abschätzung der Grösse der Gesamtpolarisierbarkeit kann aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Nachwirkungsfunktion gewonnen werden.

Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante, Nachwirkungsfunktion und Polarisierbarkeit.

Geht die Polarisation mit einer einheitlichen Relaxationszeit τ vor sich und bedeuten φ_τ bzw. α_τ Polarisation bzw. Polarisierbarkeit des Vorganges mit dieser Relaxationszeit, so gilt, wenn $\mathcal{H}$ das auf die Ladungen wirkende innere Feld ist, die Beziehung

$$(5) \quad \tau \frac{d\varphi_\tau}{dt} + \varphi_\tau = \alpha_\tau \cdot \mathcal{H} \quad .$$

Kann $\mathcal{H}$ gleich der makroskopischen, durch den mittleren Potentialabfall im Dielektrikum gegebenen Feldstärke $\mathcal{E}$ gesetzt werden, so folgt aus (5) im Falle, dass $\mathcal{E} = 0$ für $t < 0$ und $\mathcal{E} = E$ für $t > 0$

$$(6) \quad \varphi_\tau(t) = \alpha_\tau (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \cdot \mathcal{H} \quad ,$$

wobei $\mathcal{H} = E$,

und im Falle, dass sich $\mathcal{E}$ mit der Kreisfrequenz ω zeitlich sinusförmig ändert - in komplexer Schreibweise $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$ -

⁺⁾ Kunstharz der Firma CIBA A.G., Basel ⁷⁾

$$(7) \quad y_{\tau}(t) = \frac{\alpha_{\tau}}{1+i\omega\tau} \cdot \pi$$

wobei $\pi = \mathcal{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$.

Im ersten Falle erhält man aus (6) und (1), wenn $\mathcal{P} = y_{\tau}$,

$$(8) \quad q(t) = \frac{\alpha_{\tau}}{\mathcal{E}_0} \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau},$$

und im zweiten Falle wird aus (7) nach der Beziehung

$$\mathcal{E}(\omega) - 1 = \text{Realteil von } (\mathcal{P}/\mathcal{E}_0 f)$$

$$(9) \quad \mathcal{E}(\omega) - 1 = \frac{\alpha_{\tau}/\mathcal{E}_0}{1+\omega^2\tau^2}.$$

In Wirklichkeit setzt sich die Polarisation $\mathcal{P}$ aus den Beiträgen $y_{\tau} d\tau$ der Vorgänge mit verschiedenen Relaxationszeiten zusammen

$$(10) \quad \mathcal{P}(t) = \int_0^{\infty} y_{\tau}(t) d\tau,$$

wobei y_{τ} wiederum durch (5) gegeben ist. Ausserdem erhöht sich das Feld π durch die Polarisation selber. Setzt man entsprechend dem Ansatz von H.A. Lorentz ⁸⁾

$$(11) \quad \pi(t) = \mathcal{E}(t) + \frac{\nu}{\mathcal{E}_0} \mathcal{P}(t) \quad (\nu = \frac{1}{3}),$$

so bleibt im Falle einer spontanen Feldänderung zur Zeit $t = 0$ von $\mathcal{E} = 0$ auf $\mathcal{E} = E$ die Beziehung (6), in der jetzt π durch (11) definiert ist, noch angenähert gültig, wenn $\mathcal{P}(t)$ sich zum grössten Teil aus Vorgängen zusammensetzt, deren Relaxationszeiten wesentlich kleiner als t sind. Aus (1), (6) und (11) erhält man dann näherungsweise

$$(12) \quad \int_0^{\infty} \alpha_{\tau} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) d\tau \approx \frac{\mathcal{E}_0 \int_0^t q(t') dt'}{1 + \nu \int_0^t q(t') dt'}.$$

Andererseits gilt bei Anlegung eines Wechselfeldes, wenn in (7) ebenfalls π durch (11) definiert ist, anstelle von (9)

$$(13) \quad \int_0^{\infty} \frac{\alpha_{\tau} d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\mathcal{E}_0 (\mathcal{E}(\omega) - 1)}{1 + \nu (\mathcal{E}(\omega) - 1)}.$$

Vereinfachend wird in (12) der Faktor $(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$, welcher bei $\tau \approx t$ allmählich von 1 auf 0 absinkt, durch eine Funktion ersetzt, die = 1 ist für $\tau < S$ und = 0 für $\tau > S$. Ebenso soll in (13) anstelle des Faktors $1/(1 + \omega^2 \tau^2)$, welcher bei $\tau \approx \frac{1}{\omega}$ allmählich von 1 auf 0 zurückgeht, die Stufenfunktion, die = 1 ist für $\tau < S'$ und = 0 für $\tau > S'$,

gesetzt werden. S bzw. S' sind so zu wählen, dass möglichst genau

$$(14) \quad \int_0^S \alpha_\tau d\tau = \int_0^\infty \alpha_\tau (1 - e^{-\frac{\tau}{t_0}}) d\tau \quad \text{bzw.}$$

$$(15) \quad \int_0^{S'} \alpha_\tau d\tau = \int_0^\infty \frac{\alpha_\tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

erfüllt ist.

In denjenigen Fällen, in denen die Nachwirkungsfunktion $g(t)$ durch (2) wiedergegeben wird, ist

$$(16) \quad \alpha_\tau = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot b \cdot \tau^{-n} \cdot \frac{F(n, \tau)}{\Gamma(n)}.$$

Es bedeuten dabei $\Gamma(n)$ die Gammafunktion und $F(n, \tau)$ eine mit τ sich nur langsam ändernde Funktion, welche den Wert $3/(\epsilon(\infty)+2)$ hat, falls der Anteil der sich träge einstellenden Polarisation keinen wesentlichen Beitrag zum innern Feld $\mathcal{H}$ liefert und $\mathcal{H}$ sich durch den Ansatz nach Clausius, Mosotti, Lorentz und Lorenz $\mathcal{H} = \frac{\epsilon(\omega)+2}{3} E$ ⁸⁾ ausdrücken lässt.

($\epsilon(\infty)$ Dielektrizitätskonstante für sehr hohe Frequenzen) Ist α_τ durch den Ausdruck $\alpha_\tau = A \cdot \tau^{-n}$ gegeben, so ist (14) erfüllt für $S = (\Gamma(n))^{\frac{1}{1-n}} \cdot t$, d.h. die in Tabelle 1 auf der 2. Zeile angegebenen Werte und (15) durch die in Tabelle 1 auf der 3. Zeile stehenden Werte von S' .

$n =$	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
$S =$	$3,15 \cdot t$	$2,25 \cdot t$	$1,78 \cdot t$	$1,49 \cdot t$	$1,27 \cdot t$
$S' =$	$1,23 \cdot \frac{1}{\omega}$	$1,11 \cdot \frac{1}{\omega}$	$1,00 \cdot \frac{1}{\omega}$	$0,90 \cdot \frac{1}{\omega}$	$0,81 \cdot \frac{1}{\omega}$
$S = S' , \text{ bei } t_0 =$	$0,39 \cdot \frac{1}{\omega}$	$0,49 \cdot \frac{1}{\omega}$	$0,56 \cdot \frac{1}{\omega}$	$0,60 \cdot \frac{1}{\omega}$	$0,64 \cdot \frac{1}{\omega}$

Tabelle 1

Vergleicht man nun (12) und (14) mit (13) und (15), so erkennt man, dass

$$(17) \quad \int_0^{t_0} g(t') dt' \approx \epsilon(\omega) - 1,$$

falls t_ω entsprechend der Zeile 4 in Tabelle 1 mit ω verknüpft ist. $\int_0^t q(t') dt'$ lässt sich somit näherungsweise bestimmen durch eine Messung der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega)$ bei der Kreisfrequenz ω und die Messung des Nachwirkungsstromes zwischen den Zeiten t_ω und t ;

$$(18) \quad \int_0^t q(t') dt' \approx \epsilon(\omega) - 1 + \int_{t_\omega}^t q(t') dt'.$$

Versuchsanordnung.

Es wurde die Nachwirkung sowohl nach dem Aufladen, wie nach dem Entladen der Versuchskondensatoren gemessen. Die Beobachtungszeiten betrugen zwischen 10^{-2} sec bis 10^5 sec nach der Spannungsänderung. Die Messung erfolgte nach dem in Fig. 1 angegebenen Prinzipschalt-schema.

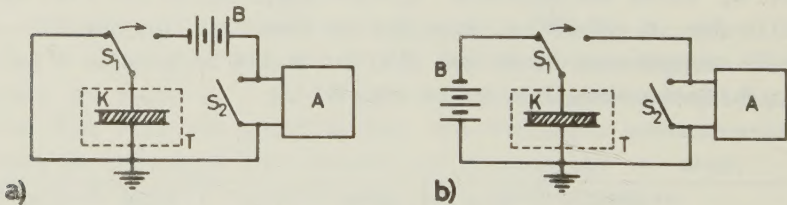


Fig. 1

- a) Messung nach dem Aufladen
b) Messung nach dem Entladen

K	Versuchskondensator	T	Thermostat
S ₁ , S ₂	Schalter	A	Anzeigeeinstrument
B	Batterie		

Als Versuchskondensatoren K dienten Plattenstapel von 11 Platten aus Peraluman von der Grösse 15 cm x 22 cm, welche durch kleine Cibanit-Isolierstücke im Abstand von 1,2 mm (bei einem Teil der Messungen im Abstand von 2,3 mm) auseinandergehalten wurden. Zwischen diese Platten wurden die Aralditharze im heissen, flüssigen Zustand eingegossen.

Die Leerkapazität der Kondensatoren betrug bei 1,2 mm Plattenabstand ca. 2,5 nF (bei 2,3 mm Plattenabstand ca. 1,2 nF). Die Versuchskondensatoren waren in einem Thermostaten untergebracht, dessen Temperaturschwankungen höchstens $\pm 0,5^\circ\text{C}$ betrugen. Die eine Seite der Kondensatoren war geerdet. Die andere Seite mit den Zuleitungen zu den Schaltern S_1 und S_2 und zur Batterie B musste so hoch isoliert werden, dass Kriechströme vermieden wurden. Die Zuleitungen durch den Thermostaten wurden daher durch Quarzrohre hindurchgeführt, und die Isolierteile an den Schaltern S_1 und S_2 sowie an der Batterie bestanden aus Cibacit-Kunstharz. Die Kondensatoren K wurden vor der Messung eine Zeit, die etwa 10 mal so lang wie die Beobachtungszeit war, auf konstanten Bedingungen gehalten (entweder kurzgeschlossen oder auf konstanter Aufladespannung). Der Schalter S_1 schaltete zu Beginn der Messung von der Ruhestellung auf die Messstellung um. Der Schalter S_2 blieb dabei im ersten Moment geschlossen, sodass der normale Ladestrom durch ihn hindurchfließen konnte. Als Batterie für die Ladung diente eine Trockenbatterie, welcher Spannungen von 1,5 V bis 90 V entnommen werden konnten. Als Anzeigeelement wurde für längere Nachwirkungszeiten und Ströme bis hinunter zu 10^{-7} A ein Galvanometer verwendet. Für die kurzen Nachwirkungszeiten und die Messung kleinerer Ströme bis hinunter zu 10^{-12} A wurde ein Gleichspannungsverstärker (Verstärker mit direkter Verbindung zwischen der Anode einer Röhre und dem Gitter der nachfolgenden Röhre) gebaut, dessen Ausgang zur Anzeige mit den Ablenkplatten einer Kathodenstrahlröhre verbunden wurde. Die Ablenkungen an der Kathodenstrahlröhre, die kurze Zeit nach der Spannungsänderung an K auftraten, wurden photographisch registriert. Der Gitterstrom der Eingangsröhre des Gleichspannungsverstärkers, welcher ca. $4 \cdot 10^{-7}$ A betrug, wurde aus einer Batterie über einen Widerstand von rund $1,5 \cdot 10^{11}$ Ohm kompensiert. Messungen des Nachladestromes bis zu 10^{-9} A wurden so vorgenommen, dass zum Verstärkereingang ein Widerstand von 100 kOhm bis 1 MOhm parallelgeschaltet wurde und der Spannungsabfall über diesem Widerstand gemessen wurde. Bei kleineren Strömen wurde dieser Widerstand weggelassen. Der Schalter S_2 wurde dann abwechselnd, durch eine Schaltuhr gesteuert, im Rhythmus von 1 sec bis 6 sec geöffnet und geschlossen, sodass er das Gitter der Eingangsröhre entweder mit Erde verband oder für die Messung freigab. Der Nachladestrom konnte dann aus der Geschwindigkeit, mit der die Spannung an K sich während der Öffnungszeit von S_2 änderte, berechnet werden.

Der bei der Anordnung b) (Fig. 1) gemessene Strom ist direkt der in Beziehung (1) vorkommende Nachladestrom $J(t)$, hingegen überlagert sich bei der Messung in Anordnung a) (Fig. 1) dem Nachladestrom der durch das Dielektrikum hindurchfließende Leitungsstrom. Solange das Superpositionsprinzip erfüllt bleibt, kann der Leitungsstrom aus der Differenz der Ströme, die nach dem Aufladen bzw. nach dem Ent-

laden gemessen werden, ermittelt werden.

Die Bestimmung der Kapazität der Kondensatoren K im leeren und im gefüllten Zustand wurde bei einer Wechselspannungsfrequenz von 750 Hz mit einer Universalmessbrücke der Cambridge Instr. Co. vorgenommen. Die Dielektrizitätskonstante wurde aus dem Verhältnis der Kapazität des gefüllten Kondensators zur Leerkapazität ermittelt.

Dielektrische Nachwirkung bei Araldit-Giessharzen.

Es wurden Nachwirkungsmessungen an verschiedenen stark polymerisierten Araldit-Harzen vorgenommen. Diese Kunstharze sind Äthoxylinharze und besitzen die chemische Bruttoformel $(C_{18}H_{20}O_3)_p C_3H_4O$ (p Polymerisationsgrad). ⁷⁾ In erster Linie wurde das Giessharz B, das einen mittleren Polymerisationsgrad $\bar{p} = 5,0$ besitzt, untersucht. Dieses ist bei Zimmertemperatur hart, eine Erweichung tritt in der Gegend von $70^\circ C$ auf. Vergleichsmessungen wurden am Giessharz F, welches einen mittleren Polymerisationsgrad $\bar{p} = 1,2$ besitzt und schon bei Zimmertemperatur zähflüssig ist, sowie an Mischungen von Giessharz B und Giessharz F durchgeführt. Zur Charakterisierung des Zustandes wurde, soweit dies möglich war, die Viskosität der Harze nach dem Stokes'schen Gesetz aus der Fallgeschwindigkeit einer Kugel bestimmt.

Der Verlauf der Nachwirkungsfunktion $g(t)$ bei verschiedenen Temperaturen ist für das Giessharz B in Fig. 2 dargestellt. (In der Figur ist $\log_{10} g(t)$ als Funktion von $\log_{10} t$ aufgetragen; in dieser Darstellung ist, im Falle die Beziehung (3) gilt, die zur Temperatur T gehörige Kurve $\log[g(\log t)]$ gegenüber der zur Temperatur T_0 gehörigen Kurve um gleich viele Einheiten nach links wie nach oben verschoben. Es sind $g(t)$ in sec^{-1} und t in sec angegeben.)

Man kann drei verschiedene Typen im Verlauf der Kurven unterscheiden.

Beim Typus I (Kurve 1 für $20^\circ C$ und Kurve 2 für $34^\circ C$)

entspricht die Nachwirkung ganz dem Verhalten, welches man im allgemeinen bei festen Dielektriken vorfindet. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, deckt sich die Kurve für 20°C (Kurve 2 in Fig. 3) auch fast mit dem Verlauf der Nachwirkung eines Kondensators, welcher aus Platten von vollständig auspolymerisiertem Araldit hergestellt war (Kurve 1 in Fig. 3). Beim Typus II, welcher im oberen Teil der Kurve für 57°C (Kurve 3 in Fig. 2) auftritt, wird mit zunehmendem t die Neigung von $\log[g(\log t)]$ immer grösser. Beim Typus III, der auch schon bei 57°C festgestellt werden kann (unteres Stück der Kurve 3 in Fig. 2) und der bei 91°C auftritt, bleibt hingegen die Stärke des Nachwirkungsstromes längere Zeit fast auf der gleichen Höhe. Bei den Typen I und II ist $g(t)$ von der Grösse der angelegten Spannung unabhängig, und die Resultate sind bei der Wiederholung der Messung bis auf die Genauigkeit von 25 % (Abweichung von $\log g(t)$ um $\pm 0,1$) reproduzierbar. Hingegen sind die Kurven vom Typus III von der am Kondensator angelegten Spannung abhängig, und bei einer Wiederholung der Messungen lagen die neu aufgenommenen Kurven jeweils unterhalb der früher gemessenen.

Die gleichen Änderungen des Kurvenverlaufes, die beim Übergang vom härteren in das weichere Harz nach Fig. 2 auftreten, können auch festgestellt werden, wenn man die bei 20°C gemessenen Nachwirkungen mehrerer Aralditsorten mit verschiedenem mittlerem Polymerisationsgrad miteinander vergleicht (siehe Fig. 3). Der Typus II kommt noch bei der Mischung von Harz B mit Harz F im Gewichtsverhältnis $B : F = 1 : 0,52$ ($\bar{p} = 2,5$) vor (Kurve 3). Es ist hier noch deutlicher als beim Giessharz B (Kurve 3 in Fig. 2), wie von einer bestimmten Nachwirkungszeit an die Nachwirkung stärker als beim Typus I zurückgeht, dass man sich offenbar einer oberen Grenze der Relaxationszeiten nähert. Bei der Mischung im Gewichtsverhältnis $B : F = 1 : 3$ ($\bar{p} = 1,5$) (Kurve 4) ist hingegen zur Hauptsache nur noch der Kurventypus III anzutreffen, ebenso wie beim reinen Giessharz F ($\bar{p} = 1,2$) (Kurve 5) der Typus III allein vor-

liegt. Generell kann gesagt werden, dass, sobald die Viskosität η (siehe Tabelle 2, Spalte 2) unter 10'000 poise sank, nur noch Vorgänge vom Typus III festgestellt werden konnten. Diese Vorgänge sollen hier etwas genauer diskutiert werden :

$g(t)$ verläuft nicht nach Beziehung (2) sondern eher entsprechend (8). Idealisiert kann daher hier mit einer einzigen Relaxationszeit τ gerechnet werden. Diese Relaxationszeit ändert sich mit der Temperatur ungefähr proportional zur Viskosität η , wie sich auch der spezifische Widerstand des Harzes ungefähr proportional η verändert. Die Tatsache, dass sich τ bei der gleichen Harzsorte bei Verdoppelung des Plattenabstandes des Versuchskondensators ebenfalls verdoppelte, sprach dafür, dass hier nicht ein Vorgang, der sich gleichmässig im ganzen Dielektrikum abspielte vorlag, sondern ein besonderer Effekt an der Oberfläche. Beim Auseinandernehmen der Versuchskondensatoren zeigte sich denn auch, dass an der Anode eine unter dem Mikroskop sichtbare Schicht gebildet worden war, die durch organische Lösungsmittel wieder entfernt werden konnte. Durch die Wanderung von ionisierten Araldit-Molekülen und wahrscheinlich teilweise Polymerisation dieser Ionen bei der Entladung, hatte sich also eine mehr oder weniger isolierende Schicht vor der Anode aufgebaut, welche wie die Isolierschicht eines Kondensators mit der Kapazität C^* wirkte. Die Relaxationszeit τ wurde dann durch die Kapazität C^* und durch den Widerstand R des zwischen den Platten des Versuchskondensators befindlichen Araldites bedingt : $\tau = R \cdot C^*$. Die Dicke der Schicht liess sich aus τ , den Versuchskondensatordimensionen und der Leitfähigkeit des Araldites abschätzen. Sie nahm mit der Dauer, während der der Kondensator unter Spannung gestanden hatte, zu und betrug in den vorliegenden Fällen zwischen 10^{-6} cm und 10^{-4} cm.

Um zu untersuchen, wann bei der Temperaturerhöhung eine wesentliche Änderung der Vorgänge im Innern des Dielektrikums eintritt und wie weit lediglich eine Verkürzung aller Relaxationszeiten stattfindet, wurde die Abschätzung für $\int_0^t g(t') dt'$ nach Formel (18) durchgeführt. Diese ist in Tabelle 2 für verschiedene Zeiten t angegeben. Da die Dielektrizitätskonstante bei einer Frequenz von 750 Hz gemessen worden ist, ist nach Tabelle 1 t_w gleich $1,0 \cdot 10^{-4}$ sec bis $1,2 \cdot 10^{-4}$ sec einzusetzen, wenn mit einem Verlauf der Nachwirkungsfunktion entsprechend Beziehung (2) und n zwischen 0,7 bis 1,1 gerechnet wird. Die nicht gemessene Nachwirkungsfunktion für die Zeiten zwischen 10^{-4} sec

und 10^{-2} sec wurde entweder durch Extrapolation der Kurven von Fig. 2 und Fig. 3 gewonnen oder unter Annahme der Gültigkeit von (3) aus der bei der tiefern Temperatur gemessenen Kurve.

Beim Giessharz B zeigt der Vergleich von $g_{20^\circ}(t)$ (Kurve 1 in Fig. 2) mit $g_{34^\circ}(t)$ (Kurve 2 in Fig. 2), dass $g_{20^\circ}(t)$ und $g_{34^\circ}(t)$ nach Beziehung (3) ineinander übergeführt werden können, wenn $\chi_T \approx 10^4$ gesetzt wird. Ebenso ist die Tatsache, dass $\int_{t_1}^{t_2} g_{20^\circ}(t') dt' \approx \int_{t_1}^{t_2} g_{34^\circ}(t') dt'$ mit $t_1 = 10^4 \cdot t_2 = \chi_T \cdot t_2$, ein Anhaltspunkt dafür, dass bei beiden Temperaturen die Polarisationsvorgänge gleich ablaufen, jedoch mit einer um den Faktor χ_T verschiedenen Geschwindigkeit. Dasselbe kann beim Vergleich von $g_{34^\circ}(t)$ mit $g_{57^\circ}(t)$ gesagt werden. Es ergibt sich sowohl aus den Kurven 2 und 3 in Fig. 2, als auch aus den Zahlen von Tabelle 2, dass hier $\chi_T \approx 5 \cdot 10^7$ einzusetzen ist. (Da die Leitfähigkeit des Dielektrikums bei 20°C und bei 34°C unterhalb der Messgrenze blieb, konnte der Faktor χ_T nicht mit dem Faktor verglichen werden, um den sich bei der Temperaturerhöhung die Leitfähigkeit erhöhte.)

Im Prinzip sind also hier die Verhältnisse gleich, wie sonst bei festen Dielektriken. Bei diesen ist jedoch im allgemeinen χ_T bedeutend kleiner als im Falle des Giessharzes B. Währenddem die aus χ_T nach Formel (4) ermittelte Grösse von P normalerweise um $50 \cdot kT \approx 1,3 \text{ eV}$ liegt, wird hier $P \approx 200 \cdot kT \approx 5 \text{ eV}$.

Beim Übergang von 57°C auf 91°C ist jedoch eher anzunehmen, dass ein Rückgang der Polarisationsvorgänge eintritt, denn das aus der Gleichsetzung $\int_{t_3}^{t_4} g_{57^\circ}(t) dt' = \int_{t_3}^{t_4} g_{91^\circ}(t) dt'$ folgenden Verhältnis $t_3/t_4 \approx 20$ ist geringer, als dass es sich allein durch eine Verschiebung der Nachwirkungskurven erklären liesse, und geringer als der Faktor 10^3 , um den die Leitfähigkeit des Harzes ansteigt.

Bei der Mischung von Giessharz B mit Giessharz F mit $\bar{p} = 2,5$ lässt sich nicht ganz sicher entscheiden, ob zwischen den Temperaturen 20°C und 34°C eine Veränderung im Verlauf der Polarisationsvorgänge eintritt. Die

Nachwirkungskurven für 20°C und für 34°C können nach (3) einander entsprechen, wenn wieder $\chi_T \approx 10^4_t$ gesetzt wird. Andererseits folgt aus der Abschätzung von $\int g(t')dt'$, dass für $\chi_T \approx 10^4$ die Zunahme von $\epsilon_{750\text{Hz}}$ grösser sein müsste, als sie tatsächlich gemessen wurde.

Beim Übergang von 57°C auf 91°C wird das Verschwinden von Polarisationsvorgängen, die einen Beitrag zur Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{750\text{Hz}}$ geben, direkt aus der Abnahme von $\epsilon_{750\text{Hz}}$ ersichtlich. Dasselbe gilt auch bei der Mischung mit $\bar{p} = 1,5$ und beim Giessharz F. In beiden Fällen findet eine Abnahme von $\epsilon_{750\text{Hz}}$, also ein Rückgang der Polarisierbarkeit, mit der Temperatur statt.

Insgesamt kann gesagt werden, dass, solange die Nachwirkungsfunktion $g(t)$ einen Verlauf entsprechend dem Kurventypus I zeigt, die Veränderung der Polarisierbarkeit des Dielektrikums durch eine gleichmässige Verkürzung der Relaxationszeiten um einen bestimmten Faktor erklärt werden kann. Entspricht der Verlauf dem Typus II, so ist möglicherweise schon eine leichte Abnahme der Gesamtpolarisierbarkeit erfolgt. Die Leitfähigkeit des Dielektrikums ist in diesem Falle merklich erhöht. Ob die, aus der zunehmenden Steilheit des Abfalls der Kurven hervorgehende, Begrenzung des Relaxationszeitenspektrums eine Folge der Temperaturerhöhung ist, oder ob diese Begrenzung bei den tieferen Temperaturen bei um den Faktor χ_T grösseren Zeiten ebenfalls auftritt, konnte aus den Versuchen nicht entschieden werden. Bei denjenigen Temperaturen, bei denen die Harze eine Viskosität unter 10'000 poise besitzen, ist die Abnahme der Gesamtpolarisierbarkeit eindeutig. Hingegen ist hier $\epsilon_{750\text{Hz}}$ immer noch so gross, dass auf eine beträchtliche Anzahl von Polarisationsvorgängen geschlossen werden muss, bei denen Dipol-Moleküle beteiligt sind, sei es, dass dabei mehr oder weniger starre Dipole im elektrischen Feld orientiert werden, oder, dass das Feld eine Streckung von geknäuelten Zwitterionen, welche an zwei verschiedenen Molekülstellen entgegengesetzt gleiche Ladungen tragen, bewirkt.

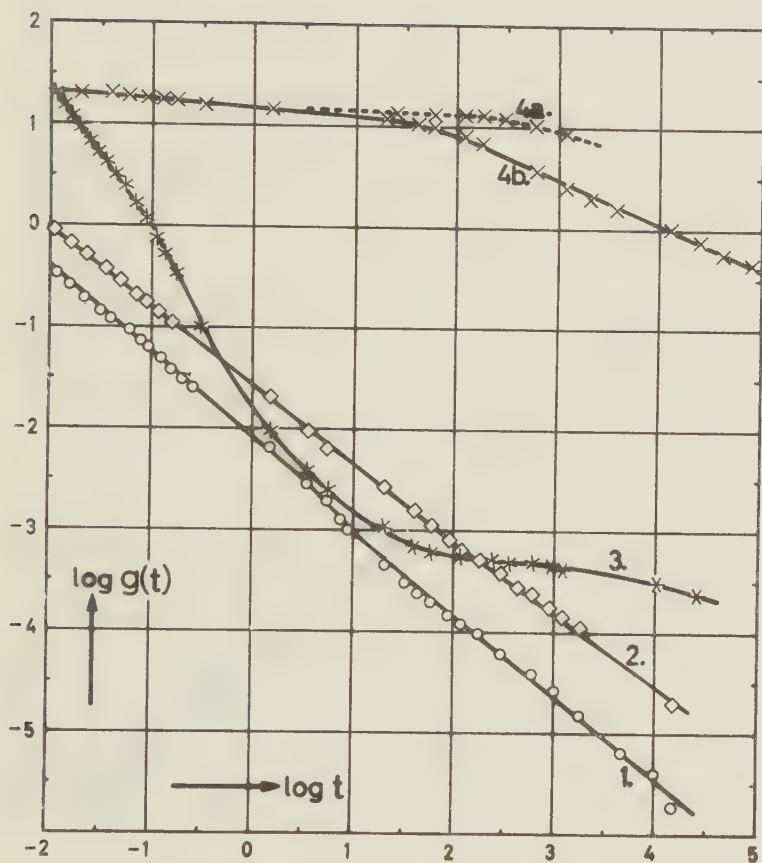


Fig. 2

Araldit-Giessharz B , Nachwirkung nach dem Entladen
bei verschiedenen Temperaturen

1. bei 20°C , $g_{20^{\circ}\text{C}}(t)$

2. bei 34°C , $g_{34^{\circ}\text{C}}(t)$

3. bei 57°C , $g_{57^{\circ}\text{C}}(t)$

4. bei 91°C , $g_{91^{\circ}\text{C}}(t)$, 4a. Aufladung 1,5 V

4b. Aufladung 90 V

(Einheiten von $g(t)$: sec^{-1} ; Einheiten von t : sec)

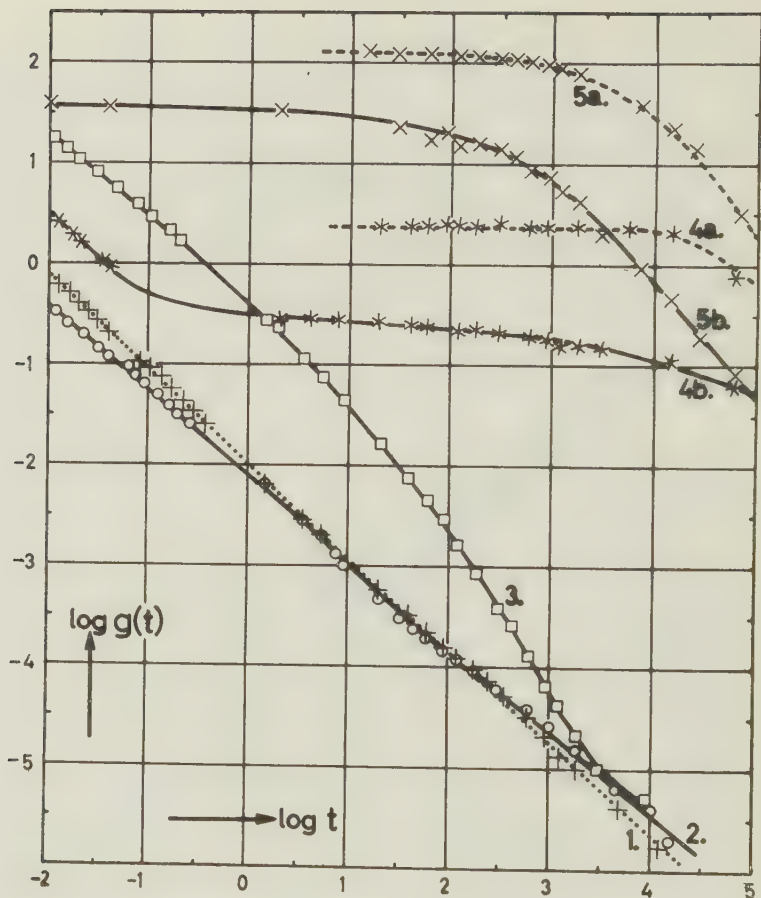


Fig. 3

Verschiedene Araldit-Sorten, Nachwirkung nach dem
Entladen bei 20°C , $\varepsilon_{20t}(t)$

1. Araldit auspolymerisiert

2. Giessharz B, $\bar{p} = 5,0$

3. Giessharzmischung, $\bar{p} = 2,5$

4. Giessharzmischung, $\bar{p} = 1,5$

4a. Aufladung $1,5 \text{ V}$

4b. Aufladung 90 V

5. Giessharz F, $\bar{p} = 1,2$

5a. Aufladung $1,5 \text{ V}$

5b. Aufladung 90 V

(Einheiten von $g(t)$: sec^{-1} ; Einheiten von t : sec)

	η in poise	$\epsilon_{750\text{Hz}}$	$\int_0^t g(t') dt'$		
			$t=10^{-4} \text{ sec}$	$t=1 \text{ sec}$	$t=10^4 \text{ sec}$
Giessharz B , $\bar{p} = 5,0$					
20°C	-	4,33	3,33	3,37	3,5
34°C	-	4,38	3,38	3,5	4,5
57°C	-	5,25	4,3	6,3	-
91°C	3000	6,20	(5,2)	-	-
Giessharz-Mischung B : F = 1 : 0,52 , $\bar{p} = 2,5$					
20°C	-	4,63	3,6	5,6	7,6
34°C	-	6,10	5,0	7,2	-
57°C	6500	7,20	(6,2)	-	-
91°C	69	6,35	-	-	-
Giessharz-Mischung B : F = 1 : 3 , $\bar{p} = 1,5$					
20°C	-	9,7	8,7	9,0	-
34°C	1450	9,6	(8,6)	-	-
Giessharz F , $\bar{p} = 1,2$					
20°C	580	10,4	-	-	-
34°C	48	9,7	-	-	-
57°C	4	8,6	-	-	-

Tabelle 2

Zusammenfassung.

Bei der Deutung der Nachwirkung, welche bei der Polarisierung eines festen Dielektrikums auftritt, können zwei Arten von Vorgängen unterschieden werden. Bei der ersten Art ist der Anteil der Polarisierung, auf den die Nachwirkung zurückzuführen ist, durch in mikroskopischen Bezirken gefangene Ladungsträger (Elektronen oder Ionen) bedingt, bei der zweiten Art durch Ausrichtung von an ein Molekül gebundenen Ladungspaaren entgegengesetzten Vorzeichens (Dipolmoleküle oder Zwitterionen). Im ersten Falle ist beim Übergang des Dielektrikums in den flüssigen Zustand ein starker Rückgang der Polarisierbarkeit zu erwarten, währenddem im zweiten Falle eine solche Abnahme nicht eintreten dürfte.

Es wurde eine Abschätzungsformel angegeben, mit deren Hilfe die Polarisierbarkeit aus der Messung der Dielektrizitätskonstanten mit Wechselspannung von fester Periodendauer und aus der Messung der Nachwirkungsfunktion für Nachwirkungszeiten, die grösser als $1/10$ der erwähnten Periodendauer sind, bestimmt werden kann.

Zur experimentellen Bestimmung der Nachwirkungsfunktion an Araldit-Giessharzen verschiedener Konsistenz wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut mit einem elektronischen Gleichstrom-Anzeigeinstrument, mit welcher die Nachwirkung, für Zeiten zwischen 10^{-2} sec bis 10^5 sec nach einer spontanen Feldänderung im Dielektrikum, gemessen werden konnte.

Es wurde bei den untersuchten Harzen festgestellt, dass nach einer Temperaturerhöhung zuerst die Polarisationsvorgänge alle schneller ablaufen, ohne dass sich jedoch die Gesamtpolarisierbarkeit erkennbar ändert. Bei höheren Temperaturen geht schliesslich die Polarisierbarkeit auf Kosten der Leitfähigkeit des Dielektrikums zurück. Es muss daher geschlossen werden, dass ein Anteil der Polarisierung, welcher grössere Relaxationszeiten besitzt, entsprechend der erstgenannten Art von Vorgängen abläuft. Hingegen bleibt die Polarisierbarkeit im flüssigen Zustand so gross, dass auch Vorgänge der zweitgenannten Art anzunehmen sind. Eine scheinbare Form der Nachwirkung mit verhältnismässig

grosser Relaxationszeit, die bei der Messung am flüssigen Dielektrikum auftrat, konnte durch den Aufbau einer Isolierschicht vor einer der Elektroden gedeutet werden.

Herrn Prof. Dr. H. Zickendraht schulde ich vielen Dank für die Förderung, die er den vorliegenden Untersuchungen zuteil werden liess. Ebenfalls danken möchte ich der Firma CIBA A.G., Basel, für die Überlassung der Araldit-Harze und insbesondere den Herren Dr. Fisch und Dr. Preiswerk für ihre Ratschläge und Hinweise chemischer Art.

Literatur-Verzeichnis.

- 1) E. v. Schweidler, Ann. Physik 24 (1907), 711
- 2) J. Hopkinson, Phil. Mag. 2 (1876), 314
K.W. Wagner, Ann. Physik 40 (1913), 817
V. Karapetoff, Am. Inst. El. Eng. 45 (1926), 236
- 3) J.C. Maxwell, Electricity and Magnetism, Chap. X
K.W. Wagner, Arch. f. Elektrotechnik 2 (1914), 371
- 4) P. Debye, Phys. Zs. 34 (1935), 193
A. Budd, Journ. Chem. Phys. 17 (1949), 686
- 5) K.W. Wagner, in Schering : Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1924, Kap. I
- 6) R. de L. Kronig, Phys. Zs. 39 (1938), 823
W. Holzmüller, Phys. Zs. 42 (1941), 273
- 7) K. Frey, Chimia 8 (1954), 1
J.J. Meynis de Paulin, Chimie et Industrie 76 (1956), 1278
- 8) H.A. Lorentz, Theory of Electrons, § 117. und Note 54.
P. Debye, Polare Molekeln, Kap. I
C.J.F. Böttcher, Theory of Electrostatic Polarisation, Amsterdam 1952, § 33.

C u r r i c u l u m v i t a e

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit, Walter H u b e r , Bürger von Winterthur und Basel, Sohn des Tarifbeamten Paul H u b e r und seiner Gattin Bertha geb. H ü r l i m a n n , wurde am 7. Januar 1922 in Basel geboren. Hier besuchte er die Primarschule und das Realgymnasium, an dem er 1940 das Zeugnis der Lateinmatur B erwarb. Darauf studierte er an der Basler Universität Physik mit den Nebenfächern Mathematik, Physikalische Chemie und Theoretische Physik.

Die vorliegende Dissertation entstand auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans Zickendraht an der Abteilung für Angewandte Physik des Basler Physikalischen Institutes.

Der Verfasser war seit Herbst 1948 bis Frühjahr 1952 Assistent an dieser Abteilung. Seither arbeitet er am Physikalisch-chemischen Institut unter Herrn Prof. Dr. Hans Kuhn.

Während der Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Privatdozenten, denen er für ihre Bemühungen und Belehrungen dankbar ist : E. Baldinger, P. Buchner, H. Erlenmeyer, M. Fierz, R. Flatt, F. Grün, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, W. Matthies, E. Miescher, Th. Niethammer, A. Ostrowski, P. Ruggli, O. Spiess, M. Wehrli, H. Zickendraht .

